

Выращивание и отжиг кристаллов CdZnTe:Cl с разным содержанием цинка для детекторов ядерного излучения

© Н.К. Зеленина, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев, В.Е. Седов, А.И. Терентьев[¶], А.А. Томасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 2009 г. Принята к печати 18 марта 2009 г.)

Методами фотолуминесценции, эффекта Холла, примесной фотопроводимости, время-пролетным методом исследовалось влияние давления пара кадмия (P_{Cd}) при послеростовом отжиге слитков и при отжиге образцов полуизолирующих кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl ($x = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$) на компенсацию проводимости материала, используемого для создания детекторов ядерного излучения. Показано, что управление P_{Cd} приводит к изменению концентрации точечных дефектов в кристалле, которые являются ответственными за низкие транспортные характеристики материала. Установлено, что захват свободных дырок происходит на акцепторные уровни как вакансии кадмия, так и вакансии цинка.

Исследование электрофизических свойств кристаллов после отжигов при разных давлениях пара кадмия показало, что при малом содержании цинка ($x = 0.005$ и 0.01) определяющее действие на компенсацию проводимости в Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl оказывают точечные дефекты кадмия, V_{Cd}^{-2} . Однако уже при содержании цинка $x \geq 0.05$ необходимо учитывать влияние точечных дефектов цинка V_{Zn}^{-2} , и для получения таких кристаллов с лучшими транспортными характеристиками в процессе выращивания материала необходимо управлять не только давлением пара кадмия, но и давлением пара цинка.

Установлена возможность управления основными электрофизическими характеристиками полуизолирующего материала с содержанием цинка $x \leq 0.01$ для детекторов ядерных излучений, выращиваемого методом горизонтальной направленной кристаллизации, путем регулирования давления пара кадмия в процессе послеростового отжига.

PACS: 07.85.Fv, 61.72, 71.55.Gs, 72.40.w, 78.55.Et

1. Введение

В последнее время появился большой интерес к кристаллам Cd_{1-x}Zn_xTe, особенно в качестве материала для детекторов ядерного излучения. Эти кристаллы часто имеют более высокую однородность электрофизических характеристик по объему кристалла и к тому же более широкую запрещенную зону, чем кристаллы CdTe, что позволяет значительно повысить величину напряженности электрического поля в детекторах и существенно улучшить характеристики приборов [1–5].

Лучшие детекторные характеристики (произведения подвижности и времени жизни электронов ($\mu_e \tau_e$)) достигнуты на кристаллах Cd_{1-x}Zn_xTe, выращенных методом Бриджмена под высоким давлением (High Pressure Bridgman, НРВ). Однако область применения Cd_{1-x}Zn_xTe детекторов ограничена малыми значениями произведения подвижности и времени жизни дырок ($\mu_h \tau_h \leq 10^{-5} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$) [2,6], что приводит к необходимости использования относительно дорогих и сложных схем включения детекторов, например ко-планар, сетка Фриша и др. [7–11]. Как проводимость, так и транспортные характеристики кристаллов ($\mu \tau$) определяются процессами взаимной компенсации заряженных точечных дефектов и их комплексообразования, происходящими во время послеростового охлаждения кристаллов [12–16] и зависящими от температуры и давления пара Cd [12,14,16]. Условия выращивания

кристалла методом НРВ в квазизакрытой системе не позволяют управлять давлением паров летучего компонента — кадмия (P_{Cd}). В то же время выращивание кристаллов CdTe:Cl методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) под управляемым давлением паров кадмия (P_{Cd}) [16,17] позволяло получать достаточно высокие величины $\mu_e \tau_e \approx 10^{-3} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$ и $\mu_h \tau_h \approx 10^{-4} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$.

В настоящей работе исследовалась компенсация проводимости кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl с разным содержанием Zn ($x = 0.0002, 0.005, 0.01$ и 0.05) при помощи отжигов образцов при разных давлениях пара Cd. Результаты исследования были использованы при отжиге слитка кристалла непосредственно после его выращивания.

2. Методики

Рост кристаллов CdTe:Cl и Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl методом ГНК осуществляли в горизонтальной печи при регулировании давления P_{Cd} в ампуле [18,19]. Отжиг слитка в диапазоне температур 1070–400°С после его выращивания проводился с целью получения состава кристалла, соответствующего наилучшим условиям компенсации электрически заряженных точечных дефектов (образование нейтральных ассоциатов дефектов), при которых концентрации основных донорных (Cl) и акцепторных (вакансия кадмия, V_{Cd}) дефектов примерно равны [$2Cl^+ \approx V_{Cd}^{-2}$], и заключался в программном охла-

[¶] E-mail: al.ter@mail.ioffe.ru

ждении под управляемым P_{Cd} . Условия отжига выбирали на основе диаграммы состояния Cd–Zn–Te и опыта предыдущих работ [17–20].

Для исследования процессов компенсации проводимости в CdTe:Cl нами была разработана методика отжига образцов кристаллов под управляемым давлением пара Cd [21]. Отжигу подвергались вырезанные из выращенных кристаллов образцы. Первые результаты отжигов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl ($x = 0.05$) показали изменение характера инверсии типа проводимости в этом твердом растворе по сравнению с CdTe:Cl [22].

Величина минимальной концентрации Zn, $x = 0.0002$, выбрана примерно равной концентрации Cl, поскольку уже на этих кристаллах было установлено влияние Zn на диапазон давления пара кадмия, в котором происходит инверсия типа проводимости [18]. Максимальная величина $x = 0.1$ наиболее часто встречается в работах по исследованию Cd_{1-x}Zn_xTe в качестве материала для детекторов ядерного излучения [1–6]. Концентрация Cl в кристалле определялась загрузкой CdCl₂ в ростовую ампулу, составляла $\sim 10^{17}$ см⁻³ по данным масс-спектрального анализа и была одинаковой во всех слитках.

Направленной кристаллизацией в горизонтально расположенном контейнере под управляемым давлением пара кадмия были выращены однородные по сопротивлению (полуизолирующие $\sim 10^9$ Ом·см) и другим электрическим характеристикам слитки кристаллов при всех исследуемых концентрациях цинка. Проводимость, концентрацию основных носителей заряда и их подвижность определяли из измерения эдс Холла.

Время жизни и подвижность носителей заряда измерялись методом переноса заряда на основе анализа функции Хехта (Hecht) при облучении структуры α -частицами [23,24].

Исследовалась также фотолюминесценция и примесная фотопроводимость исходных и отожженных образцов.

3. Исследования действия процесса отжига

Исходные образцы имели дырочную проводимость $p = 10^8 - 10^9$ см⁻³. Отжиги проводили в кварцевой вакуумированной ($\sim 10^{-4}$ Па) ампуле, имеющей три зоны: образца, засыпки и регулирования P_{Cd} . Температура отжига образца 900°С выбрана с целью образования в образце концентрации собственных точечных дефектов, сравнимой с концентрацией хлора, что необходимо для компенсации заряда в полупроводнике [21]. Температура засыпки 905°С и интервал P_{Cd} выбраны на основании предыдущих исследований кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl [22]. После выдержки кристалла ~ 5 ч при температуре отжига ампулу медленно (около двух суток) охлаждали до комнатной температуры.

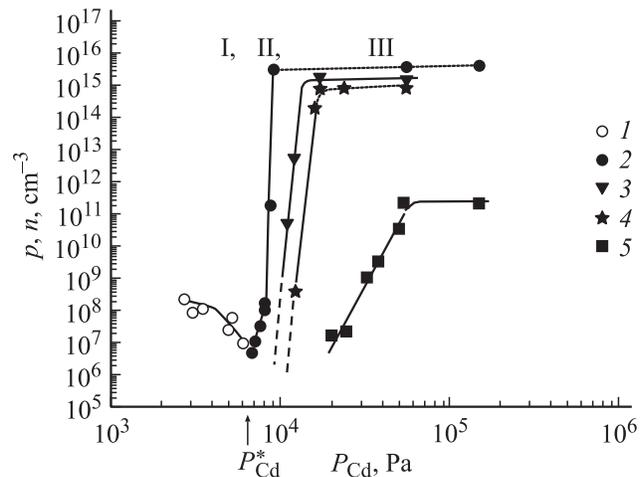


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных носителей заряда в отожженных образцах CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe от давления пара кадмия при отжиге (I — концентрация дырок, 2–5 — концентрация электронов): 1, 2 — $x = 0$, 3 — $x = 0.005$, 4 — $x = 0.01$, 5 — $x = 0.05$. Участок I — инверсии типа проводимости, II — возрастания концентрации электронов, III — насыщения концентрации носителей.

Зависимости концентраций свободных носителей от давления пара кадмия на отожженных образцах показаны на рис. 1. Видно подобие кривых n от P_{Cd} для разных концентраций цинка. Отметим три характерных участка на каждой кривой: I — инверсии типа проводимости, II — возрастания концентрации электронов, III — насыщения.

Рассмотрим область давлений P_{Cd}^* (участок I, рис. 1, показано только для $x = 0$), при которых наблюдается инверсия типа проводимости $p-n$ для отжигаемых образцов CdTe:Cl. Для образцов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl величину P_{Cd}^* получали экстраполяцией зависимости n P_{Cd} к значению при минимальной концентрации электронов, полученной на отожженных образцах CdTe:Cl ($n = 10^7$ см⁻³), так как явный вид кривой для зависимости концентрации дырок от P_{Cd} выявить не удалось.

Видно, что минимум концентрации электронов (инверсия в p -тип) сдвигается в сторону больших величин P_{Cd} при отжиге кристаллов с более высоким содержанием Zn в Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl.

Минимальная концентрация свободных носителей (левый край кривой n от P_{Cd} на рис. 1) достигается в отожженных образцах при определенном давлении пара Cd, когда реализуется равенство концентраций основных донорных и акцепторных точечных дефектов, и они образуют нейтральные ассоциаты [25,26]:

$$[V_{Cd}^{-2}] + [V_{Zn}^{-2}] \approx \frac{1}{2}[Cl_{Te}^{+}], \quad (1)$$

$$V_{Cd}^{-2} + V_{Zn}^{-2} + 4Cl_{Te}^{+} = (V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^{+})^{\circ} + (V_{Zn}^{-2}2Cl_{Te}^{+})^{\circ}. \quad (2)$$

Очевидно, что в образцах Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl с большей концентрацией Zn содержится и большая концентра-

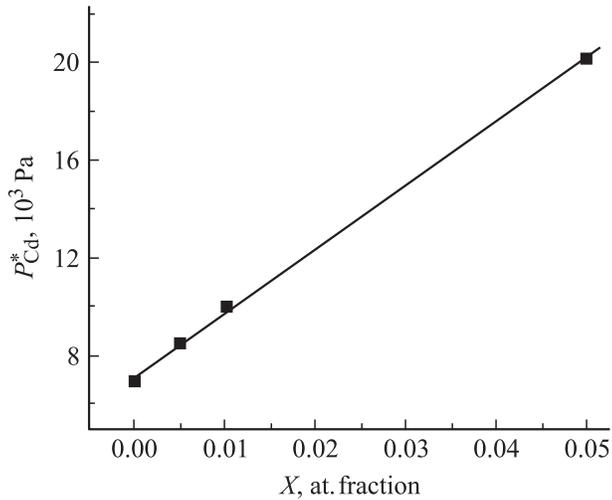


Рис. 2. Зависимость давления пара Cd, при котором происходит инверсия типа проводимости, при отжиге образцов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ от концентрации Zn.

ция V_{Zn} . При постоянной концентрации Cl в образцах с большей концентрацией V_{Zn} уменьшается доля V_{Cd} в компенсации заряда точечных дефектов. Поэтому из рассмотренного выше соотношения концентраций доноров и акцепторов можем заключить, что требуется и более высокое P_{Cd} (уменьшение $[V_{Cd}^{-2}]$) для инверсии акцепторного состояния в донорное.

При изменении P_{Cd} концентрация V_{Zn} слабоуправляема за счет образования малого количества Cd_{Zn} (по сравнению с $[V_{Zn}^{-2}]$). Центру V_{Zn}^{-2} приписывают глубокий уровень в запрещенной зоне [27,28]. Поэтому на кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с максимальной степенью компенсации (высокое ρ , n , p) наблюдаются низкие величины $\mu_h\tau_h$.

На рис. 2 показана зависимость P_{Cd}^* , при которой происходит инверсия типа проводимости от содержания Zn в $Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl$. Полученный линейный характер кривой можно объяснить из условия равенства концентраций донорных и акцепторных точечных дефектов (1). Учитывая соотношение для дефектов по Френкелю $[V_{Cd}][Cd_i] = K_F$ и зависимость их концентрации от давления пара кадмия над кристаллом $n[Cd_i] = K_r P_{Cd}$, из выражения (1) получаем $P_{Cd} = \frac{nK_F}{K_r \left(\frac{1}{2}[Cl_{Te}^+] - [V_{Zn}] \right)}$, где

K_F и K_r — постоянные [14]. Концентрации хлора в образцах одинаковы. Для малых по сравнению с $[Cl_{Te}^+]$ величин $[V_{Zn}^{-2}]$ зависимость P_{Cd}^* от x оказывается близкой к линейной, если учесть, что изменение концентрации вакансий цинка в кристалле пропорционально изменению состава x .

Рассмотрим участок роста концентрации электронов (участок II, рис. 1). Наклон кривых примерно одинаков для малых величин содержания цинка в твердом растворе $x = 0.005$ и 0.01 и заметно отличается для $x = 0.05$. Причем зависимость наклона n от P_{Cd} для разных

концентраций Zn в кристаллах не является простой линейной, как было для P_{Cd}^* на участке I. Это является результатом того, что концентрация электронов здесь определяется многими заряженными дефектами, а не доминирующими, как на участке I. При увеличении P_{Cd} увеличивается вклад концентраций кадмия в междоузлиях и ассоциатов точечных дефектов:

$$n = [Cl_{Te}^+] + [Cd_i^+] - 2[V_{Cd}^{-2}] - 2[V_{Zn}^{-2}] - [(V_{Cd}Cl_{Te})^-] - [(V_{Zn}Cl_{Te})^-]. \quad (3)$$

Этот результат свидетельствует о том, что темп компенсации при увеличении давления пара Cd замедляется на кристаллах с более высоким содержанием цинка. Более существенное действие начинают оказывать нерегулируемые давлением P_{Cd} заряженные дефекты цинка. Заметим, что на кристаллах с $x = 0.005$ и 0.01 были измерены относительно высокие значения $\mu_e\tau_e = (4-6) \cdot 10^{-4} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$ и $\mu_h\tau_h = (5-10) \cdot 10^{-5} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$, в то время как на кристаллах с $x = 0.05$ — $\mu_h\tau_h = (5-10) \cdot 10^{-6} \text{ В}^{-1} \text{ см}^2$ — более чем на порядок меньше. Это свидетельствует о высоком содержании глубоких центров ($V_{Cd}^{-2} + V_{Zn}^{-2}$) в кристалле с $x = 0.05$, что может объясняться либо малой степенью ассоциации V_{Zn}^{-2} в нейтральный комплекс ($2ClV_{Zn}$), либо созданием другого дефекта с глубоким центром (например, Te_{Cd}^{-2} [20,29,30]).

Концентрация электронов в области насыщения (участок III, рис. 1) при увеличении P_{Cd} имеет меньшую величину в образцах с более высокой концентрацией цинка. Отмеченный факт не может быть объяснен ограничением растворимости донорных точечных дефектов $Cl_{Te}^+ + Cd_i^+$ в твердом растворе $Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl$, так как известно [22,31], что концентрация Cd_i^+ в кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl$ ($x = 0.05$) выше найденных величин насыщения. Измеренная методом масс-спектрального анализа концентрация хлора в кристаллах составляла $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Ограничение n может быть вызвано взаимной компенсацией элементарных донорных и акцепторных точечных дефектов. Концентрация электронов в компенсированном $CdZnTe:Cl$ представлена соотношением (3). В образцах CdTe:Cl при отжиге при высоком P_{Cd} аннигилируют акцепторные точечные дефекты кадмия: V_{Cd}^{-2} , $(V_{Cd}Cl_{Te})^-$ и остаются донорные: Cl_{Te}^+ , Cd_i^+ , определяющие концентрацию электронов. В образцах $Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl$ при отжиге при высоком P_{Cd} , кроме донорных (Cl_{Te}^+ , Cd_i^+), остаются также и акцепторные точечные дефекты цинка: V_{Zn}^{-2} , $(V_{Zn}Cl_{Te})^-$. Именно эти дефекты в зависимости от концентрации цинка в кристалле определяют величину насыщения концентрации электронов.

При малом содержании цинка ($x = 0.005$ и 0.01) определяющее действие на компенсацию проводимости в $Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl$ оказывают точечные дефекты кадмия. При содержании цинка $x = 0.05$ зависимость n от P_{Cd}

ослаблена. Компенсация заряженных дефектов недостаточно регулируется изменением давления пара кадмия, что свидетельствует о существенном влиянии точечных дефектов цинка. Таким образом, для получения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ $x \geq 0.05$ с лучшими транспортными характеристиками, вероятно, в процессе выращивания материала необходимо управлять не только давлением пара кадмия, но и давлением пара цинка.

Анализ полученных зависимостей концентрации электронов проводимости от P_{Cd} в отожженных кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ позволяет сделать заключение о наличии заряженных точечных дефектов цинка в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$, оказывающих влияние на компенсацию проводимости в кристалле.

Взаимодействие заряженных точечных дефектов и, таким образом, формирование структуры центров в запрещенной зоне полупроводника, описываемое выражениями (2) и (3), происходит при температурах 700–400°С [14,19,20,32]. Поэтому в настоящей работе были проведены дополнительные исследования — низкотемпературный отжиг образцов монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ с закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры.

Для отжига были выбраны полуизолирующие кристаллы с минимальной и максимальной концентрацией цинка $x = 0.0002$ и 0.1. Температура отжига выбиралась выше температуры распада твердого раствора (428°С) CdZnTe [33]. Отжиг с закалкой характеризовал состояние заряженных точечных дефектов при температуре отжига. Температуры 600°С оказалось достаточно, чтобы ответственные за низкую проводимость кристалла нейтральные ассоциаты точечных дефектов распались, и такое состояние после закалки сохранялось. Кристалл становился низкоомным n -типа проводимости, так как Cl^+ создает мелкие уровни, которые полностью ионизованы.

Образцы отжигались в изотермических условиях с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в вакуумированной кварцевой ампуле с засыпкой из измельченных кристаллов из этого же слитка [21]. При 600°С в изотермических условиях кристалл выдерживался 3 ч. В результате отжига получили полуизолирующие образцы. Это объясняется взаимодействием заряженных дефектов с образованием нейтральных ассоциатов при медленном охлаждении образцов [34].

Результаты измерений $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ до и после низкотемпературного отжига представлены в табл. 1. Видно, что после отжига для образцов с концентрацией $x = 0.0002$ наблюдается заметное увеличение значений $\mu_e\tau_e$ (в 10 раз) и $\mu_h\tau_h$ (в 3 раза). Для образцов с концентрацией $x = 0.1$ $\mu_e\tau_e$ не изменяется, а $\mu_h\tau_h$ даже ухудшается в 3 раза. Полученное в результате отжига увеличение $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ свидетельствует о снижении количества глубоких центров, следовательно, об уменьшении содержания заряженных точечных дефектов для

Таблица 1. Величины $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ кристаллов $\text{CdTe}:\text{Cl}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ для слитков, выращенных при разных условиях послеростового отжига

№ слитка	Содержание Zn(x)	$\mu_e\tau_e$, $\text{В}^{-1}\text{см}^2$	$\mu_h\tau_h$, $\text{В}^{-1}\text{см}^2$
328	0	$(8-10) \cdot 10^{-4}$	$(0.8-1.0) \cdot 10^{-4}$
337	0.0002	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
341	0.0002	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
339	0.0002	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
347	0.005	$(5-6) \cdot 10^{-4}$	$(0.8-1.0) \cdot 10^{-4}$
346	0.01	$(4-6) \cdot 10^{-4}$	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-4}$
340	0.05	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$
343	0.05	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
344	0.05	$2 \cdot 10^{-4}$	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-5}$
324	0.1	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
319	0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с малой долей x и наоборот — для $x = 0.1$.

Роль вакансий цинка была подтверждена исследованием влияния отжига образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ с содержанием цинка $x = 0.005$ и 0.01 на полосу фотолюминесценции (ФЛ) 1 эВ. В спектре ФЛ CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ обычно присутствует полоса с максимумом около 1 эВ. Глубокий центр (или центры), связанный с этой полосой, вносит вклад в самокомпенсацию кристаллов [35,36] и влияет на время жизни носителей в них [19,37]. Этим объясняется интерес к нему. Этот центр проявляется также в поглощении [38] и фотопроводимости [19,37]. Природа его окончательно не установлена. В ряде работ его связывают с двукратно отрицательно заряженной вакансией кадмия V_{Cd}^{-2} [39] или комплексом с ее участием [19,35,40]. В работе [27] обнаружено, что в спектре ФЛ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ вблизи 1 эВ наблюдаются три полосы с энергиями в максимуме 1.145, 1.135 и 1.05 эВ. С увеличением x полосы 1.145 и 1.135 сдвигаются в коротковолновую область в соответствии с увеличением ширины запрещенной зоны, полоса 1 эВ сдвигается в область меньших энергий. В наших образцах наблюдалась полоса с максимумом около 1.05 эВ. При обсуждении ФЛ предполагалось, что положение уровней V_{Cd} и V_{Zn} относительно валентной зоны в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ приблизительно одинаковы и не зависят от x [27].

ФЛ измерялась при 77 К и возбуждалась He–Ne-лазером (энергия кванта 1.96 эВ, плотность возбуждающего потока фотонов $\sim 10^{18}\text{ см}^{-2}\text{ с}^{-1}$) или Ar-лазером (2.43 эВ, $\sim 10^{21}\text{ см}^{-2}\text{ с}^{-1}$).

Типичные спектры ФЛ образцов CdTe и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ до отжига показаны на рис. 3. Хотя доля полосы 1 эВ в интегральной по спектру ФЛ была несколько различной для различных образцов одинакового состава, наблюдалась тенденция к ее увеличению с ростом содержания цинка. На вставке рис. 3 показаны положения максимумов этой полосы ФЛ для двух партий образцов CdTe

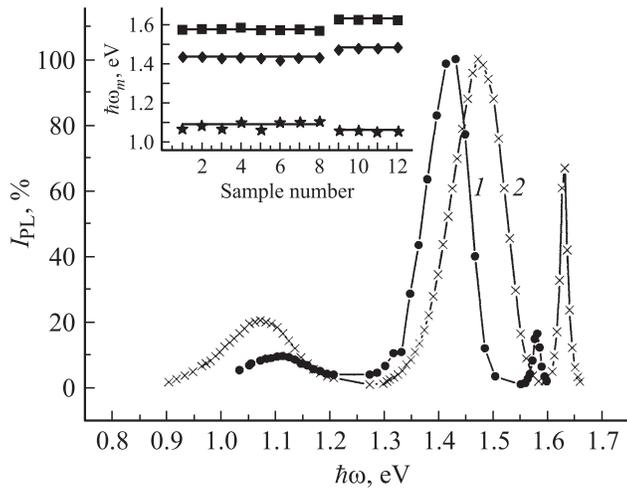


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции при 77 К образцов CdTe (1) и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te (2). На вставке — положения максимумов полос фотолуминесценции для двух партий образцов CdTe (1–8) и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te (9–12).

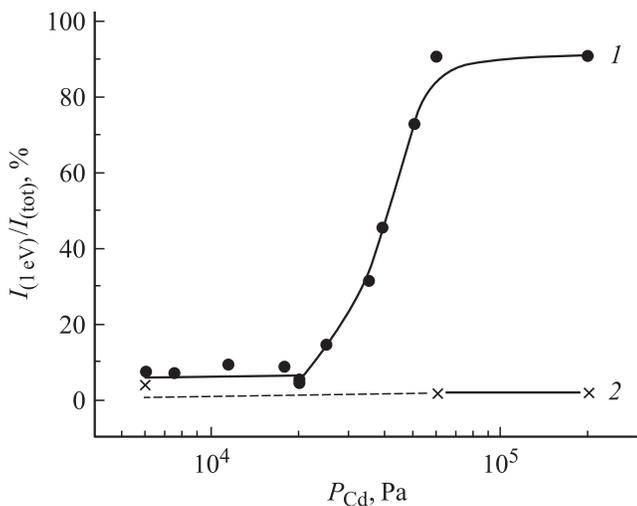


Рис. 4. Зависимость интенсивности доли полосы 1 эВ в интегральной по спектру фотолуминесценции образцов Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te (1), а также Cd_{0.995}Zn_{0.005}Te и Cd_{0.99}Zn_{0.01}Te (2) при 77 К от давления паров Cd при отжиге.

и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te. Видно, что так же, как в работе [27], полоса 1 эВ сдвигается в длинноволновую область с увеличением x . Положение максимума и форма полосы 1 эВ не изменялись при увеличении интенсивности возбуждающего потока от 10^{18} до 10^{21} см⁻²с⁻¹. Это говорит о том, что указанная ФЛ вызвана рекомбинацией свободных носителей, а не рекомбинацией донорно-акцепторных пар. Ранее [41] нами было обнаружено, что для Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te относительная интенсивность полосы 1 эВ в результате отжига при давлении пара кадмия $P_{Cd} \geq 3 \cdot 10^4$ Па увеличивается с ростом P_{Cd} и при $2 \cdot 10^5$ Па достигает $\sim 90\%$ (рис. 4). Отжиги, сделанные в настоящей работе, показали, однако, что

при содержании цинка $x \leq 0.01$ относительная интенсивность указанной полосы не возрастает, как видно на рис. 4. Она была приблизительно одинаковой для образцов с $x = 0.005$ и 0.01 . Это согласуется с заключением, сделанным в работе [41], о том, что в полосу ФЛ 1 эВ вносит вклад вакансия цинка. Действительно, отжиг при избыточных давлениях Cd уменьшает концентрацию комплексов [V_{Cd}-донор], ответственных за основную полосу 1.45 эВ, но не изменяет концентрацию V_{Zn}, дающих вклад в полосу 1 эВ, в результате чего эта полоса становится преобладающей в Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te при больших давлениях Cd. Можно предположить, что в кристаллах с меньшей концентрацией Zn меньше и концентрация V_{Zn}. Поэтому роль их в образцах Cd_{1-x}Zn_xTe при $x \leq 0.01$ незначительна. Поскольку полоса 1 эВ не сдвигается в коротковолновую область с увеличением содержания цинка в образцах (рис. 3 и работа [27]), следует заключить, что она вызывается захватом свободных дырок на уровень примесного центра. Так как ширина запрещенной зоны Cd_{1-x}Zn_xTe в случае $x \leq 0.05$ при 77 К приблизительно равна 1.6 эВ [42,43], уровень примесного центра должен быть около $E_c - 0.6$ эВ (т.е. $E_v + 1$ эВ). Таким примесным центром может быть как V_{Cd}, так и V_{Zn}, уровни которых трудно различить, так как они близки друг к другу [27].

Исследования примесной фотопроводимости на этих кристаллах Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl показали, что на всех кристаллах наблюдается примесная фотопроводимость в

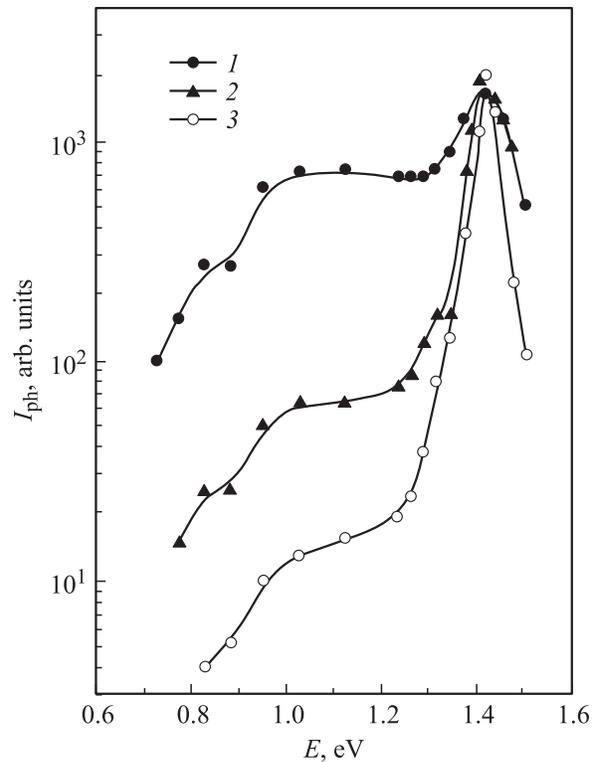


Рис. 5. Спектры примесной фотопроводимости полуизолирующих кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl: до отжига 1 — $x = 0.1$, 2 — $x = 0.002$; после отжига 3 — $x = 0.0002$.

области 0.6–1.3 эВ. Из спектров примесной фотопроводимости видно, что интенсивность этой полосы растет с содержанием Zn (рис. 5). Кроме того, видно, что низкотемпературный отжиг кристаллов с малым содержанием Zn ($x = 0.0002$) привел к снижению интенсивности этой полосы. Отжиг кристаллов с содержанием Zn ($x = 0.1$) не приводит к изменениям интенсивности этой полосы. Данный результат (так же как и характеристики $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ (табл. 1), а также данные по фотолуминесценции) свидетельствует о возможности управления состоянием заряженных дефектов условиями отжига только в кристаллах с малым содержанием Zn.

4. Выращивание монокристалла

Полученные результаты и сделанные выводы были использованы при выращивании кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$. Условия выращивания: температура расплава, градиент температуры на фронте кристаллизации, скорость кристаллизации, давление P_{Cd} были выбраны с целью получения крупноблочного слитка, однородного по электрическим и оптическим характеристикам. Охлаждение слитка до температуры 900°C под регулируемым давлением P_{Cd} проводилось достаточно медленно для установления диффузией равновесного состояния точечных дефектов. Условия $P_{\text{Cd}}-T-x$ состояния слитка при 900 и 600°C устанавливали выдержкой температур слитка и Cd в соответствии с описанными результатами отжигов образцов с учетом разницы размеров выращиваемого слитка и исследованных ранее образцов. Такая же корректировка была сделана для режима охлаждения слитка ниже 900 и ниже 600°C .

На кристаллах, вырезанных из слитков, выращенных с учетом результатов отжигов, измерены величины произведений $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$. В табл. 2 приведены лучшие из полученных результатов. Видно, что для кристаллов с содержанием Zn $x = 0.0002, 0.005, 0.01$ при изменении условий отжига удавалось достичь высоких $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$, сравнимых со значениями для $\text{CdTe}:\text{Cl}$. Для кристаллов с $x = 0.05, 0.1$ $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ практически не зависели от условий послеростового отжига.

Управление P_{Cd} приводит к изменению концентраций точечных дефектов: V_{Cd}^- , V_{Cd}^{-2} , $(\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^-$ и $(2\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$ в кристалле [21,22,26,29,30]. Известно, что

Таблица 2. Величины $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ полуизолирующих кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ для образцов до и после низкотемпературного отжига (600°C)

№ слитка	x	$\mu_e\tau_e$,	$\mu_h\tau_h$,	$\mu_e\tau_e$,	$\mu_h\tau_h$,
		B^{-1}cm^2	B^{-1}cm^2	B^{-1}cm^2	B^{-1}cm^2
		до отжига		после отжига	
337	0.0002	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-5}$
319	0.1	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$

заряженные центры дают уровни в запрещенной зоне энергии: $E(V_{\text{Cd}}^-) = E_V + 0.05$ эВ, $E(V_{\text{Cd}}^{-2}) = E_V + 0.9$ эВ, $E(\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2}) = E_V + 0.15$ эВ [29] и являются центрами прилипания и рекомбинации. Нейтральный центр $(2\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$ дает уровень в разрешенной зоне [31] и не оказывает действия на транспортные характеристики носителей заряда. Таким образом, для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ с содержанием Zn $x = (0.0002-0.01)$ есть возможность влияния на величину $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ путем управления P_{Cd} , т.е. концентрацией дефектов: V_{Cd}^- , V_{Cd}^{-2} , $(\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^-$ и $(2\text{Cl}^+V_{\text{Cd}}^{-2})^\circ$. Для кристаллов с $x \geq 0.05$ такое управление оказывается неэффективным. Можно предположить, что к основным заряженным точечным дефектам, связанным с Cd, при $x \geq 0.05$ добавляются точечные дефекты цинка. Известно, что V_{Zn}^- , V_{Zn}^{-2} имеют глубокие уровни энергии [20,21], и, видимо, они являются ответственными за низкие $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$ независимо от P_{Cd} при отжиге.

5. Заключение

Таким образом, показана возможность управления электрофизическими характеристиками полуизолирующего материала для детекторов ядерных излучения (ρ , $\mu_e\tau_e$ и $\mu_h\tau_h$), выращенного методом ГНК с содержанием цинка $x \leq 0.01$ путем регулирования давления пара кадмия в процессе послеростового отжига. Для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ с содержанием Zn $x \geq 0.05$ управление P_{Cd} малоэффективно, и, вероятно, для получения таких кристаллов с лучшими транспортными характеристиками в процессе выращивания материала необходимо управлять не только давлением пара кадмия, но и давлением пара цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН, гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-2951.2008.2.

Список литературы

- [1] M. Fiederle, T. Feltgen, Y. Meinhart, M. Rogalla, K.W. Benz. J. Cryst. Growth., **97**, 6353 (1999).
- [2] L. Verger, M. Boitel, M.C. Gentel, R. Hamelin, C. Mestais, F. Mongellax, J. Rustique, G. Sanchez. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **458**, 297 (2001).
- [3] Cs. Szeles, Y.Y. Shan, K.G. Lynn, E.E. Eissler. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **380**, 148 (1960).
- [4] R. Arlt, V. Gryshchuk, P. Sumah. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **428**, 127 (1999).
- [5] Satoshi Miyajima, Hideaki Sakuragi, Masao Matsumoto. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **485**, 533 (2002).
- [6] C. Szeles, S.E. Cameron, S.A. Soldner, J.O. Ndap, M.d. Reed. J. Electron. Mater., **33**, 742 (2004).
- [7] D.S. McGregor, R.A. Rojeski, Z. He, D.K. Wehe, M. Driver, M. Blakely. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **422**, 164 (1999).
- [8] J. Feichtingera, T. Schrottnera, M. Schwaigera, P. Kindl. Appl. Radiation Isotopes, **61**, 113 (2004).

- [9] Joao M. Cardoso, J. Basilio Simões, Tiago Menezes, Carlos M.B.A. Correia. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **505**, 334 (2003).
- [10] D.S. McGregor, Z. He, H.A. Seifert, D.K. Wehe. Appl. Phys. Lett., **72**, 16 (1998).
- [11] P.N. Luke, M. Amman, J.S. Lee, H. Yaver. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **439**, 611 (2000).
- [12] Y. Marfaing. J. Cryst. Growth, **161**, 205 (1996).
- [13] D. de Nobel. Phil. Res. Rep., **14**, 361 (1959).
- [14] Ф. Кререр. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969). [F.A. Kroger. *The Chemistry of imperfect crystals* (Amsterdam, North-Holland, 1964)].
- [15] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz. J. Appl. Phys., **84**, 6689 (1998).
- [16] L.V. Maslova, O.A. Matveev, S.M. Ryvkin, A.I. Terentyev, A.H. Khusainov. Rev. Phys. Appl., **12**, 291 (1977).
- [17] O.A. Matveev, A.I. Терентьев. ФТП, **29**, 378 (1995). [O.A. Matveev, A.I. Terent'ev. Semiconductors, **29** (2), 191 (1995)].
- [18] O.A. Matveev, A.I. Terent'ev, V.P. Karpenko, N.K. Zelenina. J. Inorganic Mater., **38**, 880 (2002).
- [19] O.A. Matveev, A.I. Terent'ev, V.P. Karpenko, N.K. Zelenina, A. Fauler, M. Fiaderle, K.W. Benz. Phys. Status Solidi B, **229**, 1073 (2002).
- [20] M.A. Berding. Phys. Rev. B, **60**, 8943 (1999).
- [21] O.A. Matveev, A.I. Терентьев. ФТП, **27**, 1894 (1993). [O.A. Matveev, A.I. Terent'ev. Semiconductors, **27** (11–12), 1043 (1993)].
- [22] O.A. Matveev, A.I. Терентьев, Н.К. Зеленина, В.Н. Гуськов, В.Е. Седов, А.А. Томасов, В.П. Карпенко. ФТП, **39**, 1034 (2005). [O.A. Matveev, A.I. Terent'ev, N.K. Zelenina, V.N. Gus'kov, V.E. Sedov, A.A. Tomasov, V.P. Karpenko. Semiconductors, **39** (9), 998 (2005)].
- [23] Н.К. Зеленина, А.А. Томасов. Электрон. техн. Материалы, **7**, 77 (1983).
- [24] G. Ottaviani, C. Canali, A. Alberidi Quaranta. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS **22**, 192 (1975).
- [25] F. Kroger. Rev. Phys. Appl., **12**, 205 (1977).
- [26] Iv. Marfaing. Progr. Cryst. Growth., **4**, 317 (1981).
- [27] W. Stadler, D.M. Hofman, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Muller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz. Phys. Rev. B, **51**, 10619 (1995).
- [28] F.F. Morehead, G. Mandel. Phys. Rev. A, **137**, 924 (1965).
- [29] J.A. Van Vechten. J. Electrochem. Soc., **122**, 423 (1975).
- [30] N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.N. Weber, R. Tjossem, Th. Gessman, Cs. Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint, H.L. Glass. Phys. Rev. B, **62**, 16 279 (2000).
- [31] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, M. Fiederle, K. Benz. J. Cryst. Growth, **270**, 23 (2004).
- [32] K. Zanio. In: *Semiconductors and semimetals* (San Francisco–London–N.Y., 1978) v. 13, p. 230.
- [33] A. Marbeuf, R. Druilhe, R. Triboulet. J. Cryst. Growth, **117**, 10 (1992).
- [34] *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970). [*Physics and chemistry of II–VI compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (Amsterdam, 1967)].
- [35] G. Mandel. Phys. Rev. A, **134**, 1073 (1964).
- [36] G. Mandel, F.F. Morehead, P.R. Wagner. Phys. Rev. A, **136**, 826 (1964).
- [37] Н.В. Агринская, Е.Н. Аркадьева, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, **18**, 951 (1984).
- [38] M.R. Lorenz, B.Segall. Phys. Lett., **7**, 18 (1963).
- [39] D. de Nobel. Phil. Res. Rep., **14**, 361 (1959).
- [40] M.R. Lorenz, B.Segall, H.H. Woodbury. Phys. Rev. A, **134**, 751 (1964).
- [41] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев, Н.К. Зеленина, В.Н. Гуськов, В.Е. Седов, А.А. Томасов, В.П. Карпенко. ФТП, **39**, 1034 (2005).
- [42] Е.Ф. Гросс, Г.М. Григорович, Е.В. Поздняков, В.Г. Середин, Л.Г. Суслина. ФТТ, **12**, 2913 (1970).
- [43] J.L. Reno, E.D. Jones. Phys. Rev. B, **45**, 1440 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

Growth and annealing of CdZnTe:Cl crystals with variable Zn content for nuclear detectors

N.K. Zelenina, V.P. Karpenko, O.A. Matveev, V.I. Sedov, A.I. Terentyev, A.A. Tomasov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of cadmium vapor pressure on the compensation of conductivity during both post growth annealing of ingots and temperature annealing of samples has been studied by several methods (Hall effect, photoluminescence, extrinsic photoconductivity, time-of-flight technique) in semi-insulating Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl crystals with variable zinc content ($x = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$) which are used in nuclear radiation detectors. Control of P_{Cd} was shown to lead to changes in concentration of point defects responsible for low transport characteristics of the crystals. It was found that capture of free halls takes place both on acceptor levels of cadmium vacancy and zinc vacancy.

At small zinc content ($x = 0.005$ and 0.01) the main role in the in Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl crystals is played by the cadmium point defects V_{Cd}^{-2} . In crystals with a higher zinc content ($x = 0.05$) the compensation of charged defects is incompletely controlled by changing the cadmium vapor pressure, which is evidence of a significant influence of the zinc point defects V_{Zn}^{-2} . And with the purpose of obtaining Cd_{1-x}Zn_xTe:Cl crystals with high transport characteristics it is necessary to control not only P_{Cd} but also P_{Zn} above the crystal at stages of its growth and annealing.

Possibility of control of main electro-physical characteristics of the semi-insulated material with Zn content $x \leq 0.01$ for nuclear detectors grown by horizontal direct crystallization method due to control of P_{Cd} during the post growth annealing has been shown in this paper.